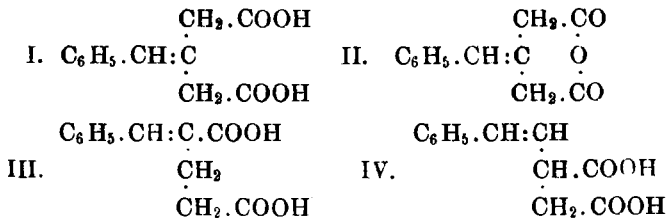


570. Hermann A. Müller: Ueber β -Benzal-glutarsäure.

(Eingegangen am 9. October 1906.)

Fittig¹⁾ hat vor einiger Zeit versucht, Aldehyde bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid mit Tricarbaldehydsäure zu condensiren; allein er gelangte zu ganz anderen, unerwarteten Reactionen, bei denen die Aldehyde nur secundär betheiligt waren.

Es ist mir gelungen, die Condensation von Tricarbaldehydsäure-ester mit Benzaldehyd zu verwirklichen, mit Natriumäthylat als Vermittler. Ich glaubte, dass die Reaction an einer oder an den beiden CH_2 -Gruppen der Tricarbaldehydsäure stattfinden müsse; indess das einzige, in mässiger Ausbeute fassbare Product ist durch Eingreifen des Benzaldehyds an der CH -Gruppe unter Austritt von Wasser und Kohlendioxyd entstanden und als Anhydrid der β -Benzal-glutarsäure (II) aufzufassen²⁾. Die Säure I ist nicht beständig, sie existirt nur als Anhydrid. Die Zusammensetzung des Körpers schliesst die Formel einer Lactonsäure aus. Wenn aber Benzaldehyd in der angegebenen Art sich mit Tricarbaldehydsäure vereinigt, so kommen für das Product ausser der Formel I resp. II nur noch die Formeln der α -Benzal-glutarsäure (III)³⁾ oder der Cinnamenylbernsteinsäure (IV)⁴⁾ in Betracht:



Beide sind bekannt und mit dem vorliegenden Körper nicht identisch, was für seine Constitution beweisend ist.

Benzaldehyd und Tricarbaldehydsäureester.

Die Condensation erfolgt in der üblichen Weise in absolut-ätherischer Lösung bei Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat. Nach längerer Einwirkung (30 Tage) wird mit angesäuertem Wasser zersetzt und die ätherische Schicht abgehoben; nach der Entfernung von Aether und Benzaldehyd hinter-

¹⁾ Diese Berichte 30, 2145 [1897]; Ann. d. Chem. 314, 1.

²⁾ Sie steht in naher Beziehung zu der von Vorländer (Ann. d. Chem. 345, 239) beschriebenen β -Benzylglutarsäure.

³⁾ Fittig und Roedel, Ann. d. Chem. 282, 338; Fichter und Bauer, diese Berichte 31, 2004 [1898].

⁴⁾ Thiele und Meisenheimer, Ann. d. Chem. 306, 254.

bleibt ein Gemisch von Säureestern, das durch Kochen mit Alkali verseift wurde, wobei harzige Nebenproducte sich ausschieden. Das β -Benzalglutarsäureanhydrid ist jedenfalls nicht das einzige Product der Reaction, aber es ist in Folge seiner Flüchtigkeit mit Wasserdampf leicht zu isoliren¹⁾.

β -Benzal-glutarsäureanhydrid.

Bei der Destillation mit Wasserdampf scheidet sich das β -Benzalglutarsäureanhydrid im Kühler in farblosen, stark lichtbrechenden Blättchen aus. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, und krystallisirt aus niedrig siedendem Petroläther in centimeterlangen, flachen Prismen vom Schmp. 44–45°.

$C_{12}H_{10}O_3$. Ber. C 71.26, H 4.98.
Gef. » 71.17, 71.93, » 4.90, 5.15.

Alkalihydroxyde spalten den Anhydridring unter Bildung der Salze auf: beim Ansäuern der alkalischen Lösung erhält man wieder das Anhydrid.

Titration: 0.1117 g Anhydrid, mit einem Alkaliüberschuss aufgeköcht und mit Säure zurücktitrirt, verbrauchten 11.4 statt 11.06 cem $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

Durch Erhitzen mit Anilin entsteht das β -Benzal-glutarsäureanil, glänzende Blättchen aus Alkohol, Schmp. 90°.

$C_{18}H_{15}O_2N$. Ber. N 5.07. Gef. N 5.32.

Beim Kochen mit Natronlauge verwandelt sich die β -Benzalglutarsäure in zwei neue Säuren von den Schmelzpunkten 184° und 145°, vielleicht β -Benzylglutaconsäuren. Sie sind noch nicht näher untersucht.

Basel, September 1906. Universitätslaboratorium I.

571. Hermann Grossmann und Bernhard Schüok:
Ueber Additionsreactionen des Dicyandiamids an anorganische Salze.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. October 1906.)

Die Additionsfähigkeit besonders schwacher Basen an anorganische Salze ist in den letzten Jahren mehrfach studirt worden, besonders nachdem unter dem Einfluss der Werner'schen Ansichten diese Verbindungen eine theoretische Bedeutung dadurch erlangten, dass man die Bestimmung der sogen. Coordinationszahlen mit Hülfe derartiger Additionsverbindungen durchzuführen bestrebt war²⁾. Dass auch eine so schwache Base wie das Dicyandiamid, dessen wässrige

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit machte ich die Beobachtung, dass auch Benzoë-säureanhydrid zum Theil unzersetzt mit Wasserdampf flüchtig ist: von 10 g desselben gehen 2 g als Anhydrid über.

²⁾ Vergl. Werner, Neuere Anschauungen etc. 1905, S. 110 ff.